

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|----|--|
| (51) 国際特許分類 6 C08J 9/12 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 95/30711 (43) 国際公開日 1995年11月16日 (16.11.95) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP94/01886 (22) 国際出願日 1994年11月9日 (09. 11. 94) (30) 優先権データ 特願平6/96279 1994年5月10日 (10. 05. 94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) (JP/JP) 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 羽根俊興 (HANE, Toshioki) (JP/JP) 〒513 三重県鈴鹿市平田中町1番3号 Mie, (JP) 小池尚生 (KOIKE, Hisao) (JP/JP) 〒510-02 三重県鈴鹿市稲生塩屋3丁目16番11号 Mie, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 | | |

(54) Title : FLUORORESIN FOAM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 フッ素系樹脂発泡体およびその製造方法

(57) Abstract

A thermoplastic fluororesin foam having an expansion ratio of 4 to 30 and a closed cell content of 40 % or above and containing no cross-linked structure, wherein at least one interface is present between two layers having different cell densities and which satisfies the relationships $0 < Sc \leq 6$ and $0 < Cv \leq 1$, wherein Sc and Cv represent, respectively, the dispersion index and coefficient of variation of the maximum diameters of the open cells present in an arbitrary cross section of each layer, and are defined by the following equations: $Sc = (L_{Max} - L_{Min}) / L_{av}$. (1) $Cv = (SD / L_{av})$. (2) wherein L_{Max} , L_{Min} , and L_{av} indicate, respectively, the maximum, minimum and average values of the maximum diameters of the open cells, and SD indicates standard deviation. This foam does not cause edge sagging, is stable even when polished for long, is excellent in mechanical strengths such as tear strength and compression strength, has a stable permittivity both before and after being compressed, and is excellent in withstand voltage. Hence it is effectively applicable to various uses including single-crystal silicon wafer, compound semiconductor wafer, glass substrate for liquid crystal, polishing cloth for electronics material such as a color filter for liquid crystal, soft gasket, electrical insulation tape and wire coating material. Further it is applicable to tent cloth, roofing material for membrane structure and insulating tube by virtue of the heat insulating performance thereof.

(57) 要約

発泡倍率が4倍以上30倍以下、独立気泡率が40%以上である架橋構造を有しない熱可塑性フッ素系樹脂からなる発泡体であって、該発泡体の内部において気泡密度が異なる層からなる界面を少なくとも一つ含み、下記式で表される、該各層の任意の切断面に存在する開放気泡の最大径のバラツキ指数 S_c および変動係数 C_v が、それぞれ、 $0 < S_c \leq 6$ および $0 < C_v \leq 1$ であるフッ素系樹脂からなる発泡体。

$$S_c = (L_{Max.} - L_{Min.}) / L_{av.} \quad \dots (1)$$

$$C_v = S D / L_{av.} \quad \dots (2)$$

(式中、 $L_{Max.}$ 、 $L_{Min.}$ および $L_{av.}$ は、それぞれ、開放気泡の最大径の最大値、最小値および平均値を、 $S D$ は、標準偏差を意味する。)

本発明のフッ素樹脂発泡体は、縁ダレ現象を起こさず、長時間研磨に対して安定であり、引裂強度や圧縮強度等の機械的強度、発泡体の圧縮前後において安定な誘電率を示し、従って、シリコン単結晶ウエハー、化合物、ガラス基板、液晶用カラーフィルター等、フレキシブル基板、フットガセット、電気絶縁テープ、電線被覆材、テント生地、膜構造建築の屋根材、断熱材、断熱材として有効である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AM | アルメニア | EE | エストニア | LK | スリランカ | RU | ロシア連邦 |
| AT | オーストリア | ES | スペイン | LR | リベリア | SD | スーダン |
| AU | オーストラリア | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SG | シンガポール |
| BB | バハマ | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SI | スロベニア共和国 |
| BE | ベルギー | GA | ガボン | LV | ラトヴィア | SK | スロバキア共和国 |
| BG | ブルガリア | GB | イギリス | MC | モナコ | SN | セネガル |
| BJ | ベナン | GE | グルジア | MD | モルドバ | SZ | スワジランド |
| BR | ブラジル | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TD | チャド |
| BY | ベラルーシ | GR | ギリシャ | ML | マリ | TG | トーゴ |
| CA | カナダ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | TJ | タジキスタン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IE | アイルランド | MR | モロッコ | TM | トルクメニスタン |
| CG | コンゴ | IT | イタリア | MX | メキシコ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CH | スイス | JP | 日本 | NE | ニジェール | UG | ウガンダ |
| CI | コートジボワール | KE | ケニア | NL | オランダ | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| CM | カメルーン | KG | キルギスタン | NO | ノルウェー | VN | ベトナム |
| CN | 中国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ | ニュージーランド | | |
| CZ | チェコ共和国 | KR | 大韓民国 | PL | ポーランド | | |
| DE | ドイツ | KZ | カザフスタン | PT | ポルトガル | | |
| DK | デンマーク | LI | リヒテンシュタイン | RO | ルーマニア | | |

明 細 書

フッ素系樹脂発泡体およびその製造方法

< 技術分野 >

本発明は、架橋構造を持たず、かつ、特定の発泡倍率と独立気泡率および特定の気泡構造を有する多層構造の熱可塑性のフッ素系樹脂からなる発泡体とその製造方法に関する。

< 背景技術 >

従来から、フッ素系樹脂の持つ耐熱性、耐溶剤性、耐候性、電気絶縁性、難燃性等の優れた特性を活し、かつ、発泡体としての軽量性、クッション性、低誘電率性、断熱性等の特性を具備したフッ素系樹脂発泡体が提案されている。これらのフッ素樹脂発泡体は、電気絶縁体、電子材料用の研磨布、あるいは、断熱シートなどの種々の用途が開発されている。

米国特許 4、560、829 号および 4、615、850 号明細書には、電気絶縁体用のフッ素系樹脂発泡体が開示されている。これらの発泡体の発泡倍率はいずれも 4 倍前後で硬度が高く、可とう性に劣り、樹脂によっては誘電率が充分低くなかった。特開昭 62-50340 号公報、特開平 4-31446 号公報には、硬度の記載はないが、発泡倍率が高い発泡体が開示されている。該発泡体は気泡径が大きいいため気泡径の分布の幅が広くなり、表面平滑性が不十分であった。米国特許 4、737、526 号明細書、特開昭 62-280236 号公報には、架橋構造を有する発泡倍率が高く、気泡径の小さい発泡体が開示されている。該発泡体は、発泡適性を賦与するため樹脂が架橋されており、リサイクルすることができない。

また、その製造工程は、架橋性の樹脂に限定され、煩雑であり、かつ、架橋処理時に酸性ガスが発生するという難点があった。特開平5-239249号公報には、高沸点の発泡剤を使用することにより得られる発泡倍率が高く、かつ、微小気泡の発泡体が開示されている。しかし、使用する発泡剤が高沸点であるため、発泡後の冷却により発泡剤が発泡体の気泡内部で凝縮し気泡内圧力が低下して、表面平滑性に劣り、特にシート状やテープ状で使用する場合、寸法変化を生じ易かった。

米国特許第4、842、678号明細書には、発泡倍率1.5～30倍、平均セル径が300 μ m以下で未発泡樹脂層を0～70%含有するフッ素系樹脂発泡体からなる研磨布が開示されている。米国特許第4、954、141号明細書には、フッ素系樹脂発泡体を材質とする半導体ウエハー鏡面研磨用パッドが開示されている。

上記の従来のフッ素系樹脂発泡体は、単一の気泡構造を有する発泡体における均一性が主として追求されている。一般に、発泡体の力学的性質や電氣的性質、熱的性質は気泡径と関係することが多い。圧縮弾性率や熱伝導率は気泡径に比例し、引き裂き強度や絶縁破壊電圧は気泡径に反比例する。例えば、電気絶縁体用途の場合、絶縁破壊電圧を高くするためには気泡径は均一で微細なほど良い。しかしながら、気泡径の微細化により圧縮弾性率が低下してしまい、相反する特性を両立するのは困難であった。

上記の研磨布を構成するフッ素系樹脂発泡体も、いずれも単一の気泡構造を有するものであり、耐薬品性及び被研磨体の表面平滑性については十分な性能を発現するものの、長時間にわたる研磨において安定な研磨性能の維持に不安があった。そのため、長時間にわたる研磨の際は、研磨布の表面にツルーイング（硬質物質を用いてパッド表面を磨き、表面の凹凸を修正ないし調練し高平面度にする

こと)を施したり、研磨条件を変更する等の必要があった。これらの研磨布は比較的軟質であるため、研磨に使用した初期においてはスクラッチ(研磨表面に生ずる線状の傷)などの加工欠陥は生じ難いが、ウェハーの縁ダレを生じ易く、集積回路の歩留まりを低下させる原因となっていた。一般に、弾性変形が小さい硬い材料を使うことにより縁ダレが防止され、弾性変形が大きく軟らかい材料を使うことにより加工欠陥が押さえられる。これらは相反する特性のため、単一構造の研磨布では両立させることが困難であった。研磨時には研磨布に掛かる圧力の微視的な均等性が被研磨体の表面の平滑性を発現するために極めて重要である。従って、研磨布の面方向での気泡の分布の均一性と研磨布の厚み方向での硬度面での異質性を兼ね備えた研磨布が要望されていた。

以上の通り、従来の単一の気泡構造を有するフッ素系樹脂発泡体は、上記のような種々の物性を両立させることは困難であった。

多層の気泡構造を有する樹脂発泡体として、Cell Poly、12巻、3号、207ページ(1993年)には、ポリカーボネートが開示されている。また、特公平4-57704号公報には、多層の気泡構造を有するフッ素系樹脂発泡体が示唆されている。しかしながら、該公報等に記載されている方法によって得られる発泡体は気泡径が大きくまた気泡密度が低く、その気泡径の分布の均一性は、不十分であった。

また、一般にフッ素系樹脂のような結晶性樹脂は溶融粘弾性の温度依存性が高く、発泡適性を有する溶融粘弾性に温度制御することは困難な場合が多く、架橋構造を有さず高い気泡密度を持つフッ素系樹脂発泡体の製造は事実上困難と考えられていた。特に、パーフルオロ樹脂は、極めて耐溶剤性に優れるため、物理発泡剤を樹脂中に溶解または分散しにくく、発泡剤として機能する量を樹脂中に保

持することが難しいと考えられていた。更に、パーフルオロ樹脂は通常融点が250℃以上と高いため、樹脂が軟化し発泡に適性な熔融粘弾性を示す間に発泡剤の逸散が生じる。このように、特定の発泡倍率、独立気泡率を有し、多層の気泡構造を形成し、かつ、各層における気泡径分布が均一なフッ素系樹脂発泡体の製造方法は未だ知られていなかった。

本発明は、以上述べた従来のフッ素系樹脂発泡体の問題点を解決し、種々の用途に適用しうる新規な構造を有するフッ素系樹脂発泡体およびその製造方法を提供することを目的とする。すなわち、研磨布用途においては、長時間の研磨において安定な研磨性能を発揮し、縁ダレがなく、電気絶縁体用途においては、外部圧縮力によって誘電率や耐電圧が変化し難く、断熱シート用途においては、圧縮弾性率と引裂強度をバランスさせたりすることが可能なフッ素系樹脂発泡体およびその製造方法を提供することを目的とする。

< 発明の開示 >

本発明は、発泡倍率が4倍以上30倍以下、独立気泡率が40%以上である架橋構造を有しない熱可塑性フッ素系樹脂からなる発泡体であって、該発泡体の内部において気泡密度の異なる層からなる界面を少なくとも一つ含み、下記式で表される、該各層の任意の切断面に存在する開放気泡の最大径のバラツキ指数 S_c および変動係数 C_v が、それぞれ、 $0 < S_c \leq 6$ および $0 < C_v \leq 1$ であるフッ素系樹脂からなる発泡体に係わる。

$$S_c = (L_{\max.} - L_{\min.}) / L_{av.} \quad \dots (1)$$

$$C_v = SD / L_{av.} \quad \dots (2)$$

(式中、 $L_{\max.}$ 、 $L_{\min.}$ および $L_{av.}$ は、それぞれ、開放気泡の最大径の最大値、最小値および平均値を、 SD は、標準偏差を意味す

る。)

本発明の発泡体の発泡倍率は、発泡体全体として発泡倍率が4倍以上30倍以下である。発泡倍率は、力学的特性、電気的特性、熱的特性などの発泡体の種々の物性に関係する。発泡倍率は、発泡体の用途において最適物性を発現するために適宜選択する。研磨布用途には、適度な硬度および圧縮弾性率を満足する発泡倍率を選択し、電気絶縁体用途には、低い誘電率や適度な力学的特性を満足する発泡倍率を選択する。発泡倍率が4倍未満では、研磨布用途には硬度が高過ぎて弾性変形し難いため、被研磨体表面にスクラッチなどを生じ易くなり、電気絶縁体用途には、使用するフッ素系樹脂によっては充分誘電率が低下しない。発泡倍率が30倍を越えると、硬度が低すぎて弾性変形が大きくなり過ぎるため、被研磨体表面の平坦性を低下させてしまう。また、力学的物性や独立気泡率の低下をもたらす。好ましくは、6倍以上25倍以下である。

本発明の発泡体の独立気泡率は、40%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは60%以上である。独立気泡率は、発泡体の力学的特性、特に硬度、圧縮強度、圧縮弾性率、圧縮弾性回復率などの圧縮特性に大きく影響する。研磨布用途においては、研磨布の内部において研磨圧力を緩衝する作用に大きく影響していると考えられる。独立気泡率が40%未満では、被研磨体の表面精度が低下する傾向にある。独立気泡率が40%以上であると、圧縮外力によっても見かけ密度や厚み変動し難く、誘電率や耐電圧が変化し難い。

本発明の発泡体は、気泡密度の異なる層からなる界面を少なくとも1つ含む。すなわち、気泡密度の異なる層を2層以上含んだ多層構造から形成されている。ここで、気泡密度とは、各層の単位面積当たりの気泡の数をいう。気泡密度が異なる層とは、隣接する層の

気泡密度の比が5以上 10^5 以下であることをいう。気泡密度は、好ましくは 10 以上 10^4 以下である。該比が5未満であると実質的に均質な気泡構造となる。研磨布用途では、縁ダレの解消とスクラッチなどの発生防止とを両立できなくなり、電気絶縁体用途では、圧縮外力に対して耐電圧が低下する傾向を生じる。該比が 10^5 を越えると、気泡密度の高い層において気泡壁が薄くなり過ぎ破泡が生じ易くなり、独立気泡率が維持できなくなる。

本発明の発泡体における層の数は限定されないが、通常2乃至7層である。得られた発泡体を各層と平行に切り出すことにより所望の層数を有する発泡体としてもよい。A/B/Aのような3層構造の発泡体をBの部位でスライスすることにより2層構造にすることができる。一層の厚みは発泡体の全体の厚みに対して1～90%を占める。各層の界面の位置は発泡体の全体の厚みに対して各層の占める割合に応じて変わる。

各層の気泡密度は、好ましくは、 10^6 個/cm³であり、さらに好ましくは 10^7 個/cm³である。気泡密度が高いと、後述するバラツキ指数や変動係数の値を所定の範囲に納め易く、かつ、発泡体表面に存在する開放気泡と独立気泡の存在割合を経時的に安定化させる点で好ましい。ここで、開放気泡とは、表面に露出した気泡で、気泡を構成する気泡壁がカットされたものをいい、独立気泡とは、表面に露出した気泡で、気泡を構成する気泡壁がカットされていないものをいう。

研磨布用途において、気泡密度が高いと被研磨体の表面精度を向上させるので好ましい。研磨布の気泡密度が高いと、被研磨体の表面に接触する際、その表面に存在する微小な凹凸部に均一な圧力で接触することができる。概念的には独立気泡は、研磨時の圧力を面としての気泡壁で受けることになり、開放気泡は、該圧力を線とし

ての気泡壁のカット部で受けることになる。気泡密度を高くすることにより、線で受ける割合が増加し、より均一な圧力分布を発現できると考えられる。しかも、後述する通り、研磨の進捗に伴い更新される研磨表面における開放気泡の存在割合が変動しにくいことが、研磨性能の安定性に重要と考えられる。気泡密度が高ければ、研磨布表面に存在している開放気泡の存在割合が高く、独立気泡の存在割合が低い。電気絶縁体用途においても、気泡密度が低いと気泡が大きくなり、表面平滑性が低下し、絶縁テープの厚みを薄くできず、更に、引き裂き強度が低下するというテープとしての力学的物性に難点が生じるため、気泡密度は高い方が好ましい。

本発明の発泡体の各層の任意の切断面に存在する開放気泡の最大径のバラツキ指数 S_c および変動係数 C_v は、それぞれ、 $0 < S_c \leq 6$ および $0 < C_v \leq 1$ であることが必要である。ここで開放気泡の最大径とは、気泡膜で2次元的に閉じられた領域の最大長さをいう。

バラツキ指数が6を越え、かつ、変動係数が1を越えると、開放気泡の大きさの均一性が損なわれ、研磨布として使用した場合被研磨体の表面精度が低下したり、長期の研磨操作によって研磨性能が低下したりする。長期間にわたる研磨性能の安定性のためには、バラツキ指数は、好ましくは5.5以下、更に好ましくは5以下であり、変動係数は、好ましくは0.95、更に好ましくは0.90である。バラツキ指数および変動係数の値は小さいほど好ましい。

発泡体の切断面は、気泡の種々の位置で切断された切断面を含む。気泡の大きさが同じでも切断面に露出する開放気泡の大きさは同じにはならないので、開放気泡の大きさをできるだけ均一にしようとするれば気泡の大きさを微細にかつ均一にする必要がある。

研磨布用途において、本発明の発泡体をある厚みを持つシート状

に加工するが、その表面にはある確率をもって開放気泡と独立気泡が混在する。その存在割合が変動することにより、研磨布と被研磨体との界面に存在する、開放気泡に保持される研磨液や研磨の進行に伴い生ずる研磨布の摩耗カスの状態が変動し、研磨速度や被研磨体の表面精度に影響すると考えられる。本発明のフッ素系樹脂発泡体は、上記の通り、開放気泡の大きさが均一であるため、研磨布として使用した場合、研磨時における研磨布と被研磨体との界面が安定し、研磨布表面全体としてみると、開放気泡と独立気泡の存在割合が研磨時の各瞬間において実質的に変動し難い。この安定性という観点からは、気泡密度が高いと更に好ましい。

本発明の発泡体は、望ましくは、テーバー摩耗量が 25 mm^3 以上 240 mm^3 以下である。テーバー摩耗量は、研磨布用途の場合、長期間にわたる研磨における研磨性能の安定性に関係していると考えられる。テーバー摩耗量は使用するフッ素系樹脂の種類、発泡倍率、気泡密度などに依存する。

テーバー摩耗量が 240 mm^3 を越えると研磨布が摩耗し易く、目詰まりし易く、研磨速度が低下したり被研磨体の表面精度が保持できなくなったりする。その結果、研磨布一枚当たりで処理できるウェハーの枚数が低下し、生産性やコストの面から極めて不利である。テーバー摩耗量が 25 mm^3 未満であると、研磨布の表面が更新され難く、被研磨体の表面精度が低下してしまう傾向がある。研磨布としての性能を勘案すれば、テーバー摩耗量は好ましくは 30 mm^3 以上 220 mm^3 以下、更に好ましくは 35 mm^3 以上 200 mm^3 以下である。

本発明の発泡体は、望ましくは、硬度が 15 以上 93 以下である。さらに好ましくは、 20 以上 90 以下、 25 以上 90 以下である。硬度は、樹脂の種類、発泡倍率、独立気泡率、気泡密度等に影響さ

れる。研磨布用途の場合、硬度は研磨布の弾性変形と関係する。研磨は、一定の加圧下で行うため、被研磨体表面に存在する微小な凹凸部分に均一に圧力を負荷するため、硬度は重要である。硬度が 93 を越えると、砥粒の引き掻き作用の緩和が充分でなく、被研磨体表面に加工損傷を発生させ好ましくない。硬度が 15 未満であると、研磨布自体の変形量が大きくなり過ぎ、被研磨表面の平面度が低下する。

研磨布としての好ましい態様を示せば、前述のテーパー摩耗量が 2.5 mm^3 以上 240 mm^3 以下で、かつ、硬度が 15 以上 93 以下の発泡体である。

本発明の発泡体を薄いテープ状として使用する場合も硬度が 15 未満であると圧縮外力に対して変形し易くなる傾向が認められ、厚み変動するなどの難点が生じる。

本発明の発泡体は、表層または内部層に未発泡層を有していてもよい。研磨布用途においては表層に未発泡層が存在する場合には該層を除去して使用する。テープ状での使用においては表面平滑性の点から表層に未発泡層を有している方が好ましい場合が多い。未発泡層の厚みは特に限定されない。

本発明に用いられるフッ素系樹脂は、樹脂を構成する少なくとも 1 モノマー成分が少なくとも 1 個のフッ素原子を有する部分フッ素化樹脂及びパーフルオロ樹脂を含む。単一モノマーからなるポリビニルフルオライド、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン、あるいは、ビニルフルオライド、ビニリデンフルオライド、ジクロロフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブテン-1、パーフルオロペンテン-1、パーフルオロヘキセン-1 等のパーフルオロ- α -オレフィン類、パーフルオロブタジエン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロ

エチレン、パーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、パーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル等のパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル類、炭素数 1 ～ 6 個のアルキルまたは炭素数 6 ～ 8 個のアリールパーフルオロビニルエーテルから選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを構成成分とする共重合フッ素系樹脂、または、上記モノマーの中から選ばれる少なくとも一種のモノマーとビニルクロライド、ビニリデンクロライド、トリクロロエチレン、炭素数 1 ～ 6 個のアルキルビニルエーテル、炭素数 6 ～ 8 個のアリールビニルエーテル、エチレン、プロピレン、スチレン等の中から選ばれる少なくとも 1 種以上のモノマーから得られる共重合フッ素樹脂である。

本発明に用いられるフッ素系樹脂の代表的な例を挙げれば、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンープロピレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロメチルパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロエチルパーフルオロビニルエ

ーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル共重合体等である。

なかでも、発泡適性や経済性、入手の容易さ等の観点から、好ましくは、上記ポリビニリデンフルオライド、ポリクロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体が好ましい。更に好ましくは、部分フッ素化樹脂としてポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロ樹脂としてテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル共重合体類である。

本発明で複数のモノマーから構成されるフッ素系樹脂を用いる場合、モノマー成分の構成比は広範囲で適宜選択される。テトラフルオロエチレンを一構成成分とする他成分との共重合体においては、テトラフルオロエチレン含量の低減によりポリマーの結晶化度は低下し、耐熱性、耐薬品性が低下する傾向にあるので、物理的性質およびコストの点から、結晶性樹脂を使用することが好ましい。

本発明の発泡体は、用途に応じて適当な厚み、太さに制御すれよい。シート、フィルム、チューブ、繊維状等の発泡体を1軸または2軸方向に延伸してもよい。この際、気泡形状は延伸倍率に応じて異方性を示すことになるが、延伸倍率は、上記した気泡の最大径の変動係数、気泡密度、発泡倍率および独立気泡率が本発明の範囲内

になるように設定する。

本発明のもう一つの発明は、架橋構造を有さない熱可塑性フッ素系樹脂に、該樹脂の結晶融点以下の沸点を有する炭素数1～8のフルオロカーボンを0.4～20重量%、および、水または沸点150℃以下、蒸発潜熱7.0 kcal/mol以上のアルコール類から選ばれた少なくとも1種の化合物を0.01～1重量%含有せしめて発泡させる上記のフッ素系樹脂発泡体の製造方法に係わる。

フッ素系樹脂の結晶融点以下の沸点を有する炭素数1～8のフルオロカーボンは、物理発泡剤として使用される。フルオロカーボンの代表例を挙げれば、ヘキサフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、テトラフルオロエタン、トリフルオロエタン、ジフルオロエタン、フルオロエタン、テトラフルオロメタン、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン、フルオロメタン、パーフルオロシクロブタン、ヘキサフルオロブタン、パーフルオロプロパン、パーフルオロブタン、パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等であり、それらは単独または2種以上組み合わせて使用することができる。

これらのフルオロカーボンを主成分として、プロパン、ブタン、ペンタンや塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、塩化エチレンなどの揮発性有機化合物との混合物として用いてもよい。発泡剤との混合割合は、安全性、経済性、入手のし易さ、フッ素系樹脂の発泡性等を勘案して適宜選択する。

本発明の発泡体は、上述の物理発泡剤を使用して種々の公知の方法により製造できる。たとえば、耐圧容器内にシート状、フィルム状、繊維状、チューブ状、パイプ状等に成形された樹脂や射出、ブローまたは圧縮成形した樹脂を入れ、気体状または液体状の該発泡剤を注入し、密閉加圧下で加熱して樹脂に発泡剤を含浸させた後、

加熱発泡する含浸発泡方法、あるいは、押出成形機の出口側に設けられた注入装置から溶融した樹脂に該発泡剤を圧入して冷却しながら押出成形する押出发泡方法等を用いることができる。

上記の物理発泡剤の量は、フッ素系樹脂に対して 0.4～20 重量%である。発泡剤の量は、使用する樹脂および発泡剤の種類、それら相互の親和性、発泡方式、発泡倍率、独立気泡率、気泡密度、多層構造の形成し易さ、更には発泡剤をフッ素系樹脂中に導入する際の温度、圧力、時間などを勘案して上記範囲内で選択する。発泡剤の量が 0.4 重量%未満では、発泡倍率を十分高くすることができず、また気泡密度も低くなる傾向にある。20 重量%を越えると、樹脂の可塑化が増大し過ぎ、発泡時に適度な樹脂の粘弾性を維持できなくなる。その結果、発泡剤の揮散が激しく、気泡が連通化して発泡倍率を高くすることができなくなる。それらを勘案すると発泡剤の量は、好ましくは 1～15 重量%、更に好ましくは 1～10 重量%である。

本発明で使用する物理発泡剤をフッ素系樹脂中に導入する際の温度は、発泡方式、発泡剤及びフッ素系樹脂の種類とその物理諸特性などを勘案して適宜設定する。押出发泡方式では、フッ素系樹脂の融点以上、分解温度以下で該樹脂が溶融された状態で発泡剤を導入する。フッ素系樹脂の融点は比較的高いため通常 150℃以上である。含浸発泡方式では、フッ素系樹脂の形状を維持しながら発泡剤を導入するため、通常フッ素系樹脂の融点以下の 20～300℃であり、好ましくは 25～250℃、更に好ましくは 30～200℃で行う。含浸発泡方式において、含浸時間は気泡密度に著しく影響するので該時間の設定は極めて重要である。含浸時間は、所定の含浸温度において平衡含浸量に到達する時間に加えて、さらに、少なくとも 5 時間、好ましくは 7 時間、更に好ましくは 10 時間必要で

ある。平衡含浸量に到達する時間以前または到達直後での発泡は、気泡密度が低く好ましくない。この原因は明確でないが、平衡含浸量に到達後一定時間経過する間に樹脂の分子鎖の再配列が生じる結果、最適な気泡核が形成されるためではないかと考えられる。

上記の物理発泡剤は、水または沸点 150°C 以下、蒸発潜熱 7.0 kcal/mol 以上のアルコールから選ばれた少なくとも1種の化合物と併用される。上記範囲内に、水または上記アルコールを設定することにより、通常、フッ素系樹脂はその特性として撥水、撥油性を有することが一大特徴であるにも係わらず、高い気泡密度と多層構造を有する気泡構造の形成に極めて有効に機能する。

アルコールの代表例を示せば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-エチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、ペンタフルオロプロパノール、トリフルオロプロパノール、テトラフルオロプロパノール等である。水または上記のアルコール（以下、両者を併せて「アルコール類」と称する）は、気泡密度、多層構造の形成のし易さなどを考慮して、2種類以上のものを併用してもよい。なかでも、水は、気泡密度の増加効果が大きく、その取扱いの容易さ、経済性の点から極めて好ましい。

本発明に使用されるアルコールは、沸点が 150°C 以下で、蒸発潜熱が 7.0 kcal/mol 以上を有する。アルコールの沸点が 150°C を越えたり、蒸発潜熱が 7.0 kcal/mol 未満であ

ると、独立気泡率が低下する傾向にあり、また、気泡密度が低下したり多層の気泡構造を形成し難くなり、またボイドが発生し易くなり、気泡径分布の均一性が低下する傾向が生じる。沸点が 150°C を越えると、発泡後の発泡体が冷却される際に、発泡体の表面の平滑性の低下が生じ易くなるし、多層構造を形成し難くなる。これらを勘案するとアルコールの沸点は 110°C 以下、蒸発潜熱は 8.0 kcal/mol 以上であることが好ましい。

アルコール類の種類、フッ素系樹脂に導入する量は、使用する樹脂および物理発泡剤の種類、樹脂の物理発泡剤及び該アルコール類の保持性、発泡時の気泡密度、独立気泡率、多層の気泡構造の形成し易さを勘案して上記範囲内で選択する。元来、該アルコール類はフッ素系樹脂及び本発明で使用される物理発泡剤に対する親和性が低いため該樹脂に含浸される量は多くなく、フッ素系樹脂の種類によってもその最適量は変動するものである。上記アルコール類は、フッ素系樹脂に対して $0.01\sim 1$ 重量%使用される。 0.01 重量%未満であると、気泡密度が低くなり、多層の気泡構造を形成し難くなる傾向がある。 1 重量%を越えると、ボイドが発生し易く、その結果、気泡径分布の均一性が低下する。両者を勘案すれば、好ましくは、 $0.04\sim 0.8$ 重量%である。第2図は、フッ素系樹脂発泡体中の含水量と気泡密度の関係を示したグラフである。フッ素系樹脂発泡体の含水量の変化により気泡密度が急激に変化することが判る。この例では、厚み方向に水分の濃度分布が生じた場合、ある層において含水量が 400 ppm 以下となると、その層の気泡密度は低下し、隣の層との間に気泡密度の異なる界面を形成することを示唆している。

適正な気泡密度を得るため、必要によりフッ素系樹脂に対して不活性な無機ガスを樹脂に含ませてもよい。これらの無機ガスとして

は、空気、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガスが挙げられる。

本発明で使用されるアルコール類は気体状または液体状で使用される。該アルコール類は物理発泡剤をフッ素系樹脂に導入する前、導入した後、あるいは、導入と同時に該樹脂中に導入する。含浸発泡方式においては、予め気体状または液体状のアルコール類にフッ素系樹脂を曝したり、あるいは、浸漬したりして所定量のアルコール類をフッ素系樹脂中に導入した後、該樹脂に物理発泡剤を含浸して導入するか、所定量のアルコール類を含む物理発泡剤を用い、これらを含浸させることでフッ素系樹脂中に同時に導入するか、予め物理発泡剤を含むフッ素系樹脂を気体状または液体状のアルコール類に曝したり、あるいは、浸漬したりして所定量のアルコール類をフッ素系樹脂中に導入する。これらのうち、アルコール類のフッ素系樹脂中への導入のし易さや製造工程簡略化の観点から、予め物理発泡剤を導入したフッ素系樹脂にアルコール類を導入するか、物理発泡剤のアルコール類とを同時に該樹脂中へ導入することが好ましい。押出發泡方式においては、熔融されたフッ素系樹脂に物理発泡剤を注入すると同時か、その前後でアルコール類を注入する。

本発明は、少なくとも気泡密度の異なる層を2つ以上含んだ多層構造を形成している。発泡体は、上記の通り樹脂中の各部位におけるアルコール類の存在割合の変化により形成されるものと考えられる。具体的には、以下の方法によって、本発明の多層構造を形成することができる。

含浸発泡方式においては、主としてアルコール類のフッ素系樹脂中への含浸時間を制御することにより該多層構造の形成を制御し、また、該アルコール類が平衡含浸量に到達した後は、該フッ素系樹脂を空気中に曝してアルコール類を揮散させる時間を制御すること

により該多層構造の形成を制御する。アルコール類を含浸したり揮散させたりする間に温度を変化させることにより層の数や厚みなどを制御できる。アルコール類のフッ素系樹脂中への含浸時間や含浸温度、揮散時間や揮散温度は、樹脂やアルコール類の種類、両者の物理諸特性、物理発泡剤の種類と物理諸特性を勘案して適宜設定すればよい。通常、0～300℃で1分～72時間、好ましくは、5～250℃で5分～48時間、更に好ましくは、5～200℃で10分～24時間が適用される。押出發泡方式においては、2つ以上の押出機を使用して、それぞれの押出機に注入するアルコール類の量を制御しつつ、押出機出口の前でそれぞれのフッ素系樹脂を合流させて発泡することにより多層構造を形成し得る。

含浸発泡方法において、物理発泡剤及びアルコール類が含浸された樹脂の加熱温度及び時間は相互に依存する傾向にあり、また該発泡剤の種類、発泡体の気泡密度、硬度、発泡体の所望する独立気泡率などを勘案して適宜選択される。通常、樹脂の融点より高く、樹脂の分解温度より低い温度が適用される。好ましくは、融点より10℃高い温度であり、時間は加熱温度に従い設定されるが、1秒～240秒が適用される。

上記の発泡方法により所定の発泡倍率に達しない場合は、該発泡体に再度、上記の物理発泡剤を含浸して加熱発泡する。発泡剤の種類や含浸量は、再発泡させた発泡体の発泡倍率、独立気泡率、気泡密度を勘案して決定する。再発泡時の加熱温度、加熱時間は、上記した含浸発泡の条件から選択する。

アルコール類が高い発泡倍率、独立気泡率、および気泡密度、気泡径分布の均一性、多層の気泡構造の形成などに有効な理由は明確ではない。発泡に際してアルコール類は、一種の気泡核として機能したり、大きな蒸発潜熱により発泡時の気泡膜の冷却・固定化に有

効に作用し気泡の融合や連通化を阻止しているのではないかと考えられる。更に、フッ素系樹脂中の各部位でのアルコール類の存在割合が変化することにより、各部位での気泡密度または平均気泡径が変化し、多層の気泡構造が形成されるのではないかと推測される。

また、アルコール類の存在により、架橋構造を有しないフッ素系樹脂でも、発泡時における発泡温度近傍での溶融粘弾性の急激な低下をある程度緩和して、樹脂に良好な発泡適性を賦与しているのではないかと考えられる。

< 図面の簡単な説明 >

第1図は、研磨装置の略図である。第2図は、発泡剤としてテトラフルオロエタンを使用したフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂シートの含水量と気泡密度の関係を示した略図である。

図中使用した符号は、以下の通りである。

- 1・・・上プレート、2・・・上プレートの回転軸、
- 3・・・下プレート、4・・・下プレートの回転軸、
- 5・・・ウェハー、6・・・研磨布、7・・・研磨液滴下装置

< 発明を実施するための最良の形態 >

実施例中、各測定値は次のようにして求めた。

(1) 層界面の測定

発泡体を厚み方向にミクロトームを使用して厚み30 μ m前後にスライスする。該スライス片を光学顕微鏡を用いて30倍で観察し、濃淡部分を判定する。相対的に気泡密度の高い層は濃く（暗く）、気泡密度の低い層は淡く（明るく）観察される。次いで光学顕微鏡の視野において該濃淡部分に区別される各層の厚みを測定する。

(2) バラツキ指数および変動係数

発泡体の各層の任意の箇所をスライスして、その切断面を走差型電子顕微鏡で50倍から150倍の範囲で拡大した写真を撮る。該写真から任意の箇所で約 0.04 mm^2 の視野を設定し、画像処理装置（日本アビオニクス（株）製Color Image Processor SPICCA-II）にかける。画像処理により個々の開放気泡の最大径を測定し、該視野に存在するオープンセルから L_{max} 、 L_{min} 、 L_{av} を計算してバラツキ指数および変動係数を算出する。

(3) 気泡密度

発泡体の各層の任意の箇所をスライスして、その切断面を走差型電子顕微鏡で50倍から150倍の範囲で拡大した写真を撮る。該写真から任意の箇所で $400\mu \times 400\mu$ の視野を設定し、該視野に存在する気泡の個数（M）を数え、下式に従い気泡密度（個/ cm^3 ）を算出する。

$$\text{気泡密度} = \{ (M)^{1/2} \times 10000 / 400 \}^3 \times \text{発泡倍率}$$

(4) 発泡倍率

次式により算出する。

$$\text{発泡倍率} = \text{樹脂密度} (\text{g} / \text{cm}^3) / \text{発泡体密度} (\text{g} / \text{cm}^3)$$

(5) 独立気泡率

ASTM D 2856に記載のエアピクノメーター法による連続気泡率の差分として計算する。

(6) 樹脂中のアルコール類の定量

水分はカールフィッシャー法により定量し、アルコールは樹脂から揮散させガスクロマトグラフィーを使用して定量する。

(7) 硬度

日本ゴム協会標準規格 SRIS 0101に従い高分子計器

(株) 製 A S K E R T y p e Cを使用して測定する。

(8) テーバー摩耗量

厚み約 1 mm の試験片を使用して J I S K 7 2 0 4 に記載の方法に従い、試験片に加える加重を 1 0 0 0 g とし、回転数 1 0 0 0 回での摩耗質量を測定し、該質量を樹脂の密度で除して摩耗量とする。

(9) 研磨特性評価

前加工として平均粒径が 5μ のアルミナ砥粒を使用してラッピングした直径 50 mm 、厚さ 450μ のGaAs単結晶ウェハーを第1図に示す研磨装置にて研磨し、その時のウェハー表面の品質を基準として、研磨特性を評価する。

研磨装置は相対抗して回転する上下2枚のプレート1、3からなり、上記GaAs単結晶ウェハー5と直径300mm、厚さ1.0mmの研磨布6を貼り付け、両プレート間に80g/cm²の圧力を加え、上下プレートをそれぞれ毎分120回転で回転させ、研磨液として2%Br₂のメタノール溶液を点滴装置7から毎分10ccの割合で滴下しながら1枚のウェハーについて1時間研磨を行う。この操作を繰り返し、合計24枚のウェハーを研磨後、最後のウェハー表面の直視または拡大観察により研磨表面の品質評価を行う。評価判定の基準は以下の通りとした。

表面平滑性優良、スクラッチ傷なし : ◎

表面平滑性良、スクラッチ傷なし : ○

表面平滑性不良またはスクラッチ傷あり：×

縁ダレなし : ◎

縁ダレあり : ×

(10) 誘電率

発泡体の試験体を、横河ヒューレッドパッカー社製YHP-41

9 2 Aを使用して、周波数 1 メガヘルツにて測定する（誘電率： ϵ_1 ）。その試験体につき、5 0 % 圧縮後再度誘電率を測定する（誘電率： ϵ_2 ）。

（ 1 1 ） 引き裂き強度

エレメンドルフ引裂試験機を使用し、A S T M D 1 9 2 2 に基づき測定する。

（ 1 2 ） 圧縮試験

島津オートグラフ A G - 5 0 0 D を使用し、厚さ 2 m m の試料を用いて圧縮応力～歪曲線を測定し、5 0 % 圧縮歪の時の圧縮強度および研磨布として使用する時の負荷圧力を想定して、圧縮応力が 2 0 0 g / c m ² 以下での圧縮弾性率を測定する。

（ 1 3 ） 樹脂のリサイクル性評価

発泡体を樹脂の融点よりも 6 0 ～ 8 0 ° C 高い温度にて加熱溶融させてプレス製膜し、その時の溶融均一性および着色度合いにより評価する。評価判定の基準は下記とした。

発泡前の原反シートと同等の溶融均一性及び着色なし：◎

発泡前の原反シートに比較し溶融不均一及び着色あり：×

（ 1 4 ） 耐電圧測定

5 0 % 圧縮した後の試料について、A S T M D 1 4 9 に記載の方法に準じて、1 k v / 秒で昇圧して絶縁破壊強さを測定し、単位厚みあたりに換算して求めた。

実施例 1

フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂（密度 1 . 7 6 g / c m ³ 、融点 1 5 0 ° C ）を使用してホットプレスにて厚み 1 . 1 m m のシートを作成した（以下、シート a ）。シート a を耐圧容器に入れた後、テトラフルオロエタンを該容器に圧入し、シー

ト a をテトラフルオロエタンの液相に浸漬した。該容器を 70℃の恒温水槽に入れて、30 時間保持した。得られた含浸シート（以下、シート b）を該耐圧容器より取り出し重量測定によりテトラフルオロエタンの含浸量および含水量を計算したところ、それぞれ、5.9 重量%、0.005 重量%であった。シート b を 40℃の温水中に 30 分浸漬したところ、テトラフルオロエタンの含浸量は 5.6 重量%に減少し、水分は 0.044 重量%であった。該含浸シートを遠赤外ヒーターを備えた温度 190℃の加熱炉中に 15 秒保持し、発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。該発泡体の厚み方向をスライスして断面を光学顕微鏡で観察したところ、両表層側が濃く、中心部が淡い 3 層構造が観察された。濃い層はそれぞれ全体の厚みの 20% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価においては、該発泡体の表層の未発泡層をスライスして除去し、濃い層を研磨面として使用した。圧縮によっても誘電率が変わらず、良好な研磨特性、引裂強度、圧縮強度および初期弾性率を示した。

実施例 2

シート b を 40℃の温水中に 1 時間浸漬し、テトラフルオロエタンの含浸量が 5.4 重量%、水分が 0.053 重量%のシートを得た他は、実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡シートの断面は、両表層側が濃く、中心部が淡い 3 層構造を示した。中心部は実施例 1 の発泡シートのそれに比較して濃く観察された。濃い層はそれぞれ全体の厚みの 30% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価は、実施例 1 と同様に行なった。

実施例 3

耐圧容器に水を入れ、実施例 1 で使用したシート a を耐圧容器の中に水に浸からないように吊るし、これに、テトラフルオロエタンをガス状で 18 kg/cm^2 で圧入した。該耐圧容器を 80°C の恒温水槽漬に入れ、24 時間保持した。得られた含浸シートのテトラフルオロエタンの含浸量および含水量は、それぞれ、4.8 重量%、0.17 重量%であった。実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡シートの断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造であった。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 20% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価においては、該発泡体の片側表層からスライスして片側の淡い層を除去し、露出させた濃い層を研磨面として使用した。優れた引き裂き強度を示している。

実施例 4

テトラフルオロエタンの圧入を 13 kg/cm^2 とし、テトラフルオロエタンの含浸量が 2.9 重量%、水分が 0.17 重量%のシートを得た他は、実施例 3 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡体の断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造であった。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 30% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特

性の評価は実施例 3 同様に行った。力学特性として優れた引き裂き強度を示すと共に、優れた初期弾性率、圧縮強度を示している。

実施例 5

テトラフルオロエタンの圧入を 6 kg/cm^2 とし、テトラフルオロエタンの含浸量が 1.3 重量%、水分が 0.16 重量%の含浸シートを得た他は、実施例 3 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡体の断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造を示した。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 30% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価は実施例 3 同様に行った。

実施例 6

水で飽和させたテトラフルオロエタンを使用し、耐圧容器を 100°C 、24 時間保持し、テトラフルオロエタンの含浸量が 10.7 重量%、水分が 0.17 重量%である含浸シートを得た他は、実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡体の各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡体の断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造を示した。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 25% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価は実施例 3 同様に行った。

比較例 1

耐圧容器中に水を入れないこと以外は実施例 3 と同様に行った。得られたシートのテトラフルオロエタンの含浸量は、4.8 重量%

であり、水分は 0. 0 0 5 重量%であった。実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡体の断面は、濃淡は認められず単一な層であった。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価は片側表層の未発泡層を除去し、その面を研磨面として使用した。

比較例 2

テトラフルオロエタンの圧入を 2 kg/cm^2 とし、テトラフルオロエタンの含浸量が 0. 3 重量%、水分が 0. 1 6 重量%である含浸シートを得た他は、実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定して結果を表 1 に示す。発泡体の断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造が観察された。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 1 5 % づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価は実施例 3 同様に行った。誘電率が、フッ素系樹脂に期待される誘電率 (2. 1 以下) を下回らないことが示される。

比較例 3

水で飽和させたテトラフルオロエタンを使用し、耐圧容器を 1 0 5 °C、7 0 時間保持し、テトラフルオロエタンの含浸量が 2 0. 4 重量%、水分が 0. 1 7 重量%である含浸シートを得た他は、実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を表 1 に示す。発泡体の断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造が示された。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 2 5 % づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価は実施例 3 同様に行った。誘電率は圧縮により大きく変化することが示される。

比較例 4

実施例 1 で得られたシート a を使用し、耐圧容器に入れジクロロジフルオロメタンを圧入し 7 5 °C、1 0 0 時間含浸した。含浸シートのジクロロジフルオロメタンの量は 4 . 2 重量%、水分は 0 . 0 0 5 重量%であった。実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を表 1 に示す。発泡体の断面は、濃淡は認められず単一の層であった。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。研磨特性の評価は片側表層の未発泡層を除去し、その面を研磨面として使用した。

比較例 5

実施例 1 で使用したシート a の両面に、5 0 0 k V の電子線照射装置で 2 0 M r a d の吸収線量に相当する電子線を照射した。該シートからは酸性ガスの発生が認められた。該シートを耐圧容器内にてジクロロジフルオロメタンに浸漬し、7 5 °C、1 0 0 時間保持した後、耐圧容器から取り出した。該シートに含浸されたジクロロジフルオロメタンの量は 4 . 0 重量%であり、また該シート中の水分は 0 . 0 0 5 重量%であった。該シートを 2 5 °C、相対湿度 9 5 % の恒温室に 5 時間放置後、実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡体の断面は、両表層側が濃く、中心部が淡 3 層構造であった。濃い

層はそれぞれ全体の厚みの17%づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表2に示す。研磨特性の評価は実施例1同様に行った。

実施例7

実施例1で使用したフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂をホットプレスにて厚み0.2mmのシートを作製した。該シートを耐圧容器に入れ、実施例1と同様にテトラフルオロエタンを含浸した後、0℃の水に10時間浸漬した。該シートのテトラフルオロエタンの含浸量および含水量は、それぞれ、4.6重量%、0.06重量%であった。該シートを実施例1と同様に発泡させた。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表1に示す。発泡体の断面は、両表層側が濃く、中心部が淡い3層構造であった。濃い層はそれぞれ全体の厚みの30%づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表2に示す。

実施例8

実施例7で使用した厚み0.2mmのシートを用いた他は、実施例3と同様の方法で発泡シートを得た。発泡前のシートのテトラフルオロエタンの含浸量および含水量は、それぞれ、4.5重量%、0.16重量%であった。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表1に示す。発泡体の断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い3層構造であった。淡い層はそれぞれ全体の厚みの26%づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表2に示す。

実施例 9

実施例 3 において、シート a に代えて実施例 7 で使用した厚み 0.2 mm のシートを用い、耐圧容器に入れる水をメタノールに代えた他は、実施例 3 と同様の方法で含浸及び発泡を行った。発泡前のシートのテトラフルオロエタンおよびメタノールの含浸量は、それぞれ、4.5 重量%、0.06 重量%であった。

得られた発泡シートの各特性を測定し結果を表 1 に示す。発泡体の断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造であった。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 12% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。

比較例 6

実施例 7 で使用した厚み 0.2 mm のシートを耐圧容器に入れ、1-ヘキサノールを含有するテトラフルオロエタンに浸漬し 70℃、30 時間保持した。得られた含浸シートのテトラフルオロエタンの含浸量は 5.5%、1-ヘキサノールの含浸量は 0.015 重量%であった。実施例 1 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡体の断面は、濃淡は認められず単一の層であった。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。誘電率が、圧縮により大きく変化することが示される。

実施例 10

テトラフルオロエチレンとパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテルの共重合体（密度 2.15 g/cm³、融点 308℃）を使用して、ホットプレスにて厚み 1 mm のシート（以下、シート c）を作成した。シート c を耐圧容器に入れ、水分含有のパー

フルオロペンタンに浸漬し、該容器を80℃、45時間の恒温水槽に保持した。得られた含浸シート（以下、シートd）を該容器から取り出し、重量を測定してパーフルオロペンタンの含浸量および含水量を計算したところ、それぞれ、7.0重量%、0.035重量%であった。シートdを遠赤外ヒーターを備えた400℃の加熱炉中で、35秒保持し、発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表1に示す。発泡体の断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い3層構造であった。淡い層はそれぞれ全体の厚みの22%づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表2に示す。研磨特性の評価においては、該発泡体の片側表層からスライスして片側の淡い層を除去し、露出させた濃い層を研磨面として使用した。

実施例11

実施例10のシートcを使用し、耐圧容器中にてペンタフルオロプロパノール含有のパーフルオロヘキサンに浸漬し、容器を80℃の恒温槽中に、35時間保持した。パーフルオロヘキサン及びペンタフルオロプロパノールの含浸量は、それぞれ5.7重量%、0.018重量%であった。実施例10と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表1に示す。発泡シートの断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い3層構造であった。淡い層はそれぞれ全体の厚みの35%づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表2に示す。研磨特性の評価は実施例10同様に行った。

実施例12

実施例 10 で使用したテトラフルオロエチレンとパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテルの共重合体樹脂を使用して厚み 0.2 mm のシートを得た。該シートを耐圧容器に入れた後、水分含有のパーフルオロヘキサンに浸漬し 70℃、50 時間保持した。得られた含浸シートのパーフルオロヘキサンの含浸量は、7.2 重量%、含水量は 0.015 重量%であった。該シートを用い、実施例 10 と同様の方法で発泡シートを得た。

得られた発泡シートに各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡シートの断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造であった。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 10% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。

実施例 13

実施例 12 のシートを用いて飽和水分含有のテトラフルオロエタンに 75℃で 40 時間浸漬した後、別の耐圧容器に入れ 10℃で 10 kg/cm² の窒素ガス加圧下に 30 時間保持した。得られた含浸シートのテトラフルオロエタンの含浸量は 2.4 重量%、含水量は 0.02 重量%であった。該シートを使用して実施例 10 と同様の方法により、発泡シートを得た。

得られた発泡シートの各特性を測定した結果を表 1 に示す。発泡シートの断面は、両表層側が淡く、中心部が濃い 3 層構造であった。淡い層はそれぞれ全体の厚みの 13% づつを占めていた。

得られた発泡シートの性能を評価した結果を表 2 に示す。

<産業上の利用可能性>

本発明のフッ素系樹脂発泡体は、特定の発泡倍率および独立気泡率、かつ、気泡密度の異なる層からなる多層構造を形成し、各層の

任意の切断面における開放気泡の最大径が極めて均一であるため、縁ダレ現象を起こさず、長時間の研磨に対して安定であり、引裂強度や圧縮強度等の機械強度に優れ、発泡体の圧縮前後において安定な誘電率を示し、対電圧性に優れる。従って、シリコン単結晶ウエハー、化合物半導体ウエハー、液晶用ガラス基板、液晶用カラーフィルター等の電子材料用の研磨布、ソフトガasket、電気絶縁テープ、電線被覆材、また、断熱性を活してテント生地、膜構造建築の屋根材、断熱チューブ等広範な用途に有効である。

本発明のフッ素系樹脂発泡体は、研磨布として使用する場合、ウエハーなどの精密研磨において問題となる縁ダレ現象は、相対的に気泡密度の高い層で研磨することにより解消され、しかも、スクラッチなどの加工欠陥が生じ難く、弾性変形の小さい材料と大きい材料とが複合された材料と同様の機能を発現している。

また、本発明のフッ素系樹脂発泡体は、気泡密度が高いにも拘らず多層の気泡構造のため、ウエハーなどの精密研磨で研磨布に適用される $50 \sim 200 \text{ g/cm}^2$ 程度の荷重範囲のような極く初期の圧縮弾性率および引裂強度が向上する傾向が見られる。

特に、特定のテーパー摩耗量および硬度を有している発泡体は、ウエハーなどの精密研磨布として使用した時、縁ダレ現象を起こさず、長時間安定した研磨性能を発揮する。

しかも、本発明の発泡体は、架橋構造を有しないため再度熔融加工でき、製造工程内での樹脂のリサイクル、製品の粗原料樹脂へのリサイクルが可能である。

また、本発明の方法によれば、上記の優れた特性を有するフッ素系樹脂発泡体を効率よく確実に製造することができる。

表 1

| 実施例 No. | 発泡倍率 | 独立気 泡率 (%) | 層形状 | A層 | | B層 | | 摩耗量 (mm ³) | 硬度 |
|------------|------|------------------|-------|-----------|--|-----------|--|---------------------------|----|
| | | | | バツキ 指数 | Cv 気泡密度 (g/cm^3) | バツキ 指数 | Cv 気泡密度 (g/cm^3) | | |
| 実施例 | 1 | 14 | A/B/A | 5.1 | 0.68 | 5.8 | 0.75 | 88 | 67 |
| | 2 | 14 | A/B/A | 4.9 | 0.60 | 5.2 | 0.70 | 87 | 67 |
| | 3 | 12.5 | A/B/A | 5.7 | 0.80 | 3.0 | 0.81 | 79 | 72 |
| | 4 | 8 | A/B/A | 5.5 | 0.71 | 2.8 | 0.75 | 50 | 82 |
| | 5 | 4 | A/B/A | 4.9 | 0.75 | 2.7 | 0.65 | 25 | 92 |
| | 6 | 30 | A/B/A | 5.6 | 0.85 | 5.6 | 0.72 | 190 | 33 |
| 比較例 | 1 | 12 | A | 7.8 | 2.4 | — | — | 76 | 73 |
| | 2 | 2.5 | A/B/A | 7.2 | 1.3 | 5.7 | 1.6 | 15 | 95 |
| | 3 | 3.0 | A/B/A | 6.1 | 0.90 | 6.5 | 1.2 | 18 | 95 |
| | 4 | 5 | A | 5.9 | 0.95 | — | — | 31 | 90 |
| | 5 | 8 | A/B/A | 7.8 | 2.4 | 8.3 | 2.6 | 50 | 84 |
| 実施例 | 7 | 7 | A/B/A | 5.2 | 0.70 | 5.6 | 0.73 | — | 85 |
| | 8 | 6 | A/B/A | 3.4 | 0.71 | 3.1 | 0.77 | — | 87 |
| | 9 | 6 | A/B/A | 5.6 | 0.73 | 4.1 | 0.55 | — | 87 |
| 比較 | 6 | 13 | A | 6.2 | 1.1 | — | — | — | 70 |
| 実施例 | 10 | 6.7 | A/B/A | 3.4 | 0.58 | 4.8 | 0.52 | 52 | 75 |
| | 11 | 6.1 | A/B/A | 5.7 | 0.81 | 5.0 | 0.63 | 47 | 76 |
| | 12 | 18 | A/B/A | 5.1 | 0.70 | 4.2 | 0.51 | — | 35 |
| | 13 | 5.1 | A/B/A | 4.2 | 0.50 | 2.8 | 0.60 | — | 82 |

表 2

| 実施例 No. | 研磨評価 | | 誘電率 圧縮前 (ε ₁) | 圧縮後 圧縮後 (ε ₂) | 引裂強度 (g/mm) | 圧縮強度 (kg/cm ²) | 初期 弾性率 (kg/cm ²) | 耐電圧 (kv/mm) | リサイ クル性 |
|------------|-------|-----|------------------------------|------------------------------|----------------|-------------------------------|------------------------------------|----------------|------------|
| | スクラッチ | 緑ダレ | | | | | | | |
| 実施例 | 1 | ◎ | ◎ | 1.2 | 365 | 6.5 | 19 | — | ◎ |
| | 2 | ◎ | ◎ | 1.2 | 370 | 6.5 | 19 | — | ◎ |
| | 3 | ◎ | ◎ | 1.2 | 370 | 7.0 | 22 | — | ◎ |
| | 4 | ◎ | ◎ | 1.3 | 390 | 11.3 | 36 | — | ◎ |
| | 5 | ◎ | ◎ | 1.8 | 420 | 24.0 | 78 | — | ◎ |
| | 6 | ○ | ◎ | 1.1 | 330 | 3.0 | 9 | — | ◎ |
| 比較例 | 1 | × | × | 1.2 | 280 | 6.0 | 15 | — | ◎ |
| | 2 | × | × | 1.4 | 330 | 30.0 | 80 | — | ◎ |
| | 3 | × | × | 3.0 | 320 | 25.0 | 65 | — | ◎ |
| | 4 | ○ | × | 3.8 | 350 | 10.1 | 29 | — | ◎ |
| | 5 | × | × | 1.6 | 300 | 9.5 | 22 | — | × |
| 実施例 | 7 | — | — | 1.4 | 390 | 15.5 | 43 | 20以上 | ◎ |
| | 8 | — | — | 1.5 | 410 | 17.0 | 50 | 20以上 | ◎ |
| | 9 | — | — | 1.5 | 400 | 18.0 | 51 | 20以上 | ◎ |
| 比較 | 6 | — | — | 1.2 | 260 | 5.7 | 14 | 6 | ◎ |
| 実施例 | 10 | ◎ | ◎ | 1.1 | 360 | 9.0 | 28 | — | ◎ |
| | 11 | ◎ | ◎ | 1.1 | 380 | 10.5 | 31 | — | ◎ |
| | 12 | — | — | 1.1 | 330 | 3.5 | 10 | 20以上 | ◎ |
| | 13 | — | — | 1.2 | 380 | 12.0 | 36 | 20以上 | ◎ |

請 求 の 範 囲

1. 発泡倍率が4倍以上30倍以下、独立気泡率が40%以上である架橋構造を有しない熱可塑性フッ素系樹脂からなる発泡体であって、該発泡体の内部において気泡密度が異なる層からなる界面を少なくとも一つ含み、下記式で表される、該各層の任意の切断面に存在する開放気泡の最大径のバラツキ指数 S_c および変動係数 C_v が、それぞれ、 $0 < S_c \leq 6$ および $0 < C_v \leq 1$ であるフッ素系樹脂からなる発泡体。

$$S_c = (L_{Max.} - L_{Min.}) / L_{av.} \quad \dots \quad (1)$$

$$C_v = S D / L_{av.} \quad \dots \quad (2)$$

(式中、 $L_{Max.}$ 、 $L_{Min.}$ および $L_{av.}$ は、それぞれ、開放気泡の最大径の最大値、最小値および平均値を、 $S D$ は、標準偏差を意味する。)

2. 該各層の気泡密度が、少なくとも 10^6 個/cm³ である請求項1に記載のフッ素系樹脂発泡体。

3. 該各層の気泡密度の比が、5以上、 10^5 以下である請求項1に記載のフッ素系樹脂発泡体。

4. 該発泡体が、表層に未発泡層を含む請求項1に記載のフッ素系樹脂発泡体。

5. 該発泡体が、25mm³ 以上240mm³ 以下のテーパー摩耗量を有する請求項1に記載のフッ素系樹脂発泡体。

6. 該発泡体が、15以上93以下の硬度を有する請求項1に記載のフッ素系樹脂発泡体。

7. 架橋構造を有しない熱可塑性フッ素系樹脂に、該樹脂の結晶融点以下の沸点を有する炭素数1～8のフルオロカーบอนを0.4～20重量%、および、水または沸点150℃以下、蒸発潜熱7.0

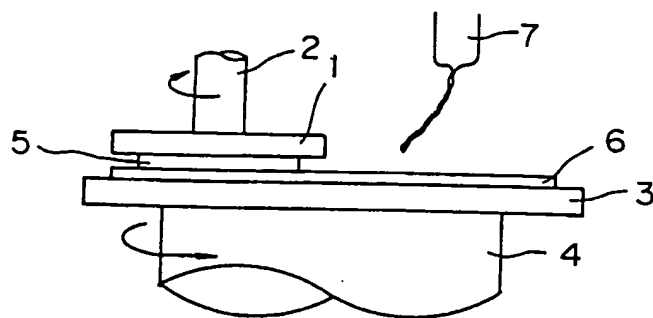
k c a l / m o l 以上のアルコールから選ばれた少なくとも1種の化合物を0.01～1重量%含有させて発泡させることを特徴とするフッ素系樹脂発泡体の製造方法。

8. 該フルオロカーบอนを1～15重量%含有させて発泡させる請求項7に記載のフッ素系樹脂発泡体の製造方法。

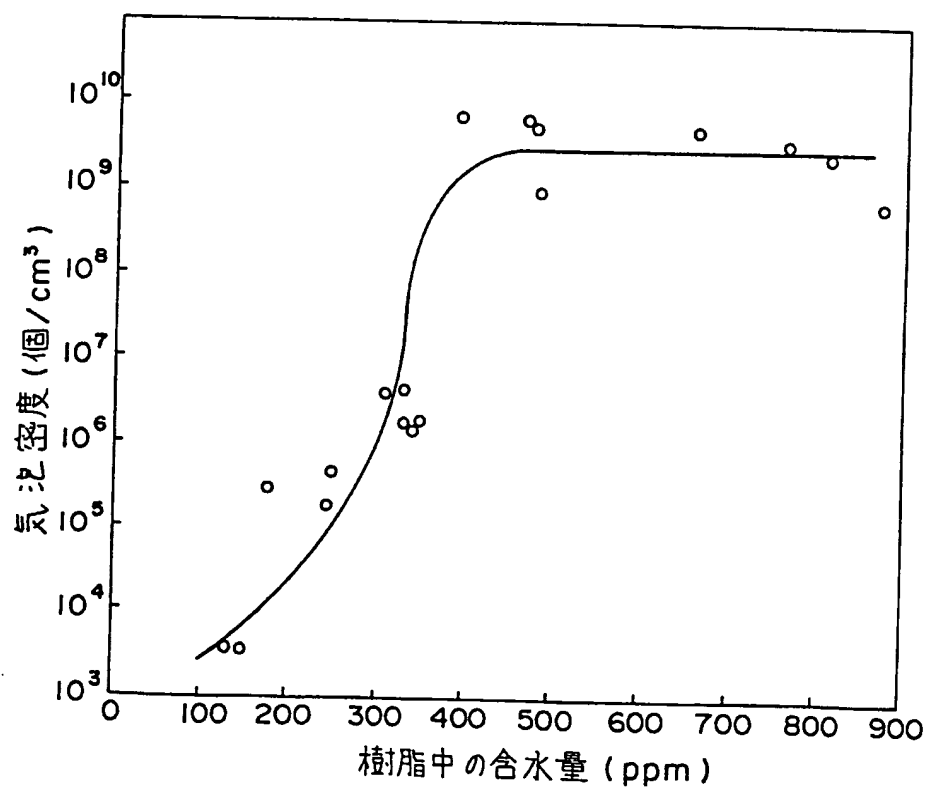
9. 水または沸点110℃以下、蒸発潜熱8.0 k c a l / m o l 以上のアルコールから選ばれた少なくとも1種の化合物を含有させて発泡させる請求項7に記載のフッ素系樹脂発泡体の製造方法。

10. 水を0.04～0.8重量%含有させて発泡させる請求項7に記載のフッ素系樹脂発泡体の製造方法。

第 1 図



第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08J9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08J9/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, B2, 2-57704 (Asahi Chemical Industry Co., September 14, 1992 (14. 09. 92), Ltd.), Claim 1; lines 29 to 34, left column, page 5, (Family: none) | 1-10 |
| A | JP, B2, 4-8186 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 14, 1992 (14. 02. 92), Claim 1 & EP, A, 291100 | 1-10 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 20, 1995 (20. 01. 95)

Date of mailing of the international search report

February 7, 1995 (07. 02. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08J9/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C08J9/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年

日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP, B2, 2-57704 (旭化成工業株式会社), 14. 9月. 1992 (14. 09. 92), 特許請求の範囲第1項; 第5頁左欄第29-第34行 (ファミリーなし) | 1-10 |
| A | JP, B2, 4-8186 (旭化成工業株式会社), 14. 2月. 1992 (14. 02. 92), 特許請求の範囲第1項 & EP, A, 291100 | 1-10 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日

若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 01. 95

国際調査報告の発送日

07.02.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森田 ひとみ

4 F 9 2 6 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3432